Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber den Einfluss von p-Toluylaldehyd auf α-Picolin und α-Methyl-α'-Phenyl-Pyridin.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

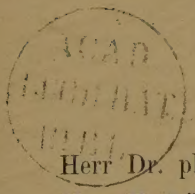
am Sonnabend, den 25. October 1902, Vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Wolfgang Dierig

aus Oberlangenbielau i. Schl.



Opponenten:

Herr Dr. phil. **R. Knick.**

Herr **K. Löffler,** Assistent am chemischen Institut.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann,

1902.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1901/1902 und im Sommersemester 1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Ich gestatte mir, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg,

für die Anregung zu dieser Arbeit und die gütige Unterstützung bei der Ausführung derselben, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen und das mir jederzeit entgegengebrachte Interesse meinen gehorsamsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Professor Dr. Scholtz

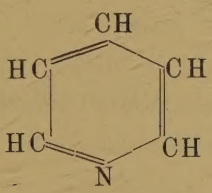
fühle ich mich für so viele wertvolle Ratschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Es ist mir ferner ein grosses Bedürfnis,

Herrn Professor Dr. C. Hintze

für sein mir zu jeder Zeit in reichem Maasse bewiesenes Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Schon vor geraumer Zeit hatte man erkannt, dass die Alkaloïde, jene in den Pflanzen vorkommenden Körper, die durch ihre teils giftig teils auch heilkräftige Wirkung für die Medizin ein hohes Interesse bieten, stickstoffhaltige Basen sind. Jedoch konnte man zunächst über ihre Konstitution noch nichts Näheres ergründen. Schliesslich gelang es aber festzustellen, dass einer grossen Anzahl von ihnen ein sechsgliedriger Ring, das Pyridin

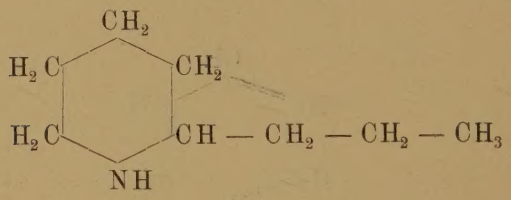


zu Grunde liegt. Aber auch damit war die genaue Konstitution der einzelnen Alkaloïde noch nicht zu erklären, sondern man musste erst der Hauptaufgabe, der Synthese der Alkaloïde, gerecht werden. Für die einfachen, die sauerstofffreien gelang es denn durch die Arbeiten von Hofmann, Königs und Wyschnegradsky. Eine Arbeit von besonderer Wichtigkeit ist diejenige Ladenburgs, durch die es ihm gelang, das Atropin aus seinen Spaltungsprodukten, Tropin und Tropasäure, synthetisch darzustellen.

Ladenburg konnte auch das Piperidin, ein Spaltungsprodukt des im Pfeffer enthaltenen Piperins, einerseits durch

Reduktion von Pyridin mit Natrium und Alkohol, andererseits aber auch synthetisch durch Erhitzen von salzsaurem Pentamethylendiamin[1]) darzustellen.

Besonders aber hat Ladenburg durch Kondensationsversuche in der Pyridinreihe bedeutende Resultate erzielt und auf diesem Wege den definitiven Beweis für die Konstitution der Alkaloïde erbracht. Das wichtigste ist wohl die Darstellung des α-Allylpyridin[2]) aus α-Picolin und Paraldehyd durch Erhitzen auf 250—260°. Aus dem α-Allylpyridin durch Reduktion mittelst Natrium und Alkohol gewann er nun das α-Normalpropyl-Piperidin:



Dieser so erhaltene Körper entspricht dem inaktiven Coniin. Es gelang auch Ladenburg, den synthetisch dargestellten Körper in seine optisch aktiven Komponenten zu spalten und somit einen dem Coniin, dem Alkaloid des Schierlings, volkommen identischen Körper darzustellen.

Die Reaktionsfähigkeit der Pyridinbasen ist eine ausserordentliche. Wir kennen Methylpyridine, Halogenderivate, Pyridinsulfosäuren, Nitropyridine, Amidopyridine, Oxypyridine, Pyridylalkohole, Pyridylketone, Pyridincarbonsäuren, Hydropyridinderivate u. s. w. u. s. w.

---

[1]) Ber. XVIII, 2956, 3100.

[2]) Ber. XIX, 2578.

Unter anderem besitzen die Pyridinbasen ebenso wie die Chinolinbasen eine besondere Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu kondensieren entweder unter Wasseraustritt oder durch blosse Addition.

Mannigfache Untersuchungen auf diesem Gebiete haben gezeigt, dass vor allem es die in α-Stellung alkylierten Pyridin- und Chinolinbasen sind, welche diese Reaktion zeigen.

Aldehydkondensationen von besagten Basen, soweit dieselben in β-Stellung alkyliert sind, scheinen nach den bis jetzt gemachten Untersuchungen überhaupt nicht möglich zu sein.

Die γ-Stellung eignet sich wieder besser zur Kondensation, besonders in der Chinolinreihe, wo eine ganze Anzahl Kondensationen von in γ-Stellung alkylierten Basen ausgeführt worden sind. In der Pyridinreihe war bis vor kurzem noch kein Beispiel für eine Kondensation eines γ-Homologen der Pyridinreihe bekannt. Erst Königs[1]) glaubte bei Konsation des γ-Methyl-β-Aethylpyridins eine Anlagerung in γ-Stellung gefunden zu haben.

Im Laufe der Zeit sind eine grosse Reihe aller möglichen Aldehydkondensationen, hauptsächlich wohl von Ladenburg und seinen Schülern ausgeführt worden. Arbeiten dieser Art sind wohl gelegentlich einer Dissertation erwähnt worden, aber es fehlt bisher an einer genauen Zusammenstellung derselben. Ich will daher versuchen eine möglichst vollständige Zusammenstellung dieser Arbeiten in Form einer Tabelle zu geben.

[1]) Ber. XXXV, 1349.

Verfasser:	Chinolin-Base:	Aldehyd:	Condensationsprodukt:	Litteratur
Jacobsen und Reimer	Chinaldin	Benzaldehyd	Benzylidenchinaldin	Ber. XVI, 1086, 2606
Wallach und Wüsten	„	m-Nitro-Benzaldehyd	?[1]	Ber. XVI, 2009 ff.
„	„	o-Oxy-Benzaldehyd.	?	„
„	„	p-Oxy-Benzaldehyd	?	„
v. Miller und Kinkelin	„	p-Chinaldinaldehyd	$C_9H_6N \cdot CH = CH.$ $C_9H_5N \cdot CH_3$	Ber. XVIII, 3238
v. Miller und Spady	„	Chloral	Chinaldinchloral $C_{12}H_{20}ONCl_3$	Ber. XVIII, 3402
Einhorn	„	„	Trichloracthylidenchinaldin	Ber. XVIII, 3465
Brunner	„	Isobutylaldehyd	Isopropyl-Chinaldylalkin	Ber. XX, 2041
Eiselé	„	Paraldehyd	α-Allyl-Chinolin	Ber. XX, 2043
Srpek	„	Furfurol	$C_{15}H_{11}NO$	Ber. XX, 2044
Bulach	„	p-Nitrobenzaldehyd	p-Nitrobenzyliden-Chinaldin.	Ber. XX, 2046
Eckardt	„	m-Chinaldinaldehyd	?	Ber XXII, 2079
Wartanian	„	m-Nitrobenzaldehyd	m-Nitrobenzyliden-Chinaldin	Ber. XXIII, 3644

[1]) Das ? bedeutet, dass die Arbeiten über die betreffenden Kondensationsprodukte unvollständig sind, indem die Analysen fehlen.

Verfasser:	Chinolin-Base:	Aldehyd:	Condensations-produkt:	Litteratur
Methner	Chinaldin	Formaldehyd	Chinaldinalkin	Ber. XXVII, 2689
Nencki	„	Vanillin	Vanill-Aethylen-Chinolin	Ber. XXVII, 1974
„	„	Piperonal	Pipero-Aethylen-Chinolin	Ber. XXVII, 1974
„	„	Protocatechu-aldehyd	?	„
Dzierzgowski	„	Salicyl-Aldehyd	Salicyl-Aethylen-Chinolin	Ber. XXVII, 1980
„	„	p-Oxy-Benz-aldehyd	p-Oxy-Benzaethylen-Chinolin	Ber. XXVII, 1982
Koenigs	„	Formaldehyd	Di-und Tri-Methylol-Chinolin	Ber. XXXII, 223
„	Benzyl-Chinaldin	„	Mono- u. Di-Methylol-Benzyl-Chinaldin	Ber. XXXII, 3599
Koenigs und Bischkopf	α-Aethyl-Chinolin	„	Dimethylol-α-Aethyl-Chinolin	Ber. XXXIII, 4327
„	α-Aethyl-β-Methyl-Chinolin	„	Methylol-α-Aethyl-β-Methyl-Chinolin	Ber. XXXIII 4328
Königs und Stockhausen	β-Methyl-Chinolin	„	Dimethylol-β-Aethyl Chinolin	Ber. XXXIV, 4330
von Grabsky	Chinaldin	Cuminol	p-Isopropyl-Chinaldyl-α-Stilbazol	Ber. XXXV, 1956
„	„	p-Toluylaldehyd	p-Methyl-Chinaldyl-α-Stilbazol	Ber. XXXV, 1956
Bialon	Chinaldin	Anisaldehyd	Anisyliden-Chinaldin	Inaug.-Diss. Breslau 1902
Seitz	β-Naphto-chinaldin	Chloral	Trichlor-Oxy-Aethyliden-β-Naphto-Chinaldin	Ber. XXII, 265

Verfasser:	Chinolin-Base	Aldehyd	Kondensationsprodukt:	Litteratur:
Doebner und von Miller	Lepidin	Benzaldehyd	?	Ber. XVIII, 1648
von Miller und Spady	„	Chloral	?	Ber. XVIII, 3405
Heymann und Koenigs	„	p-Oxy-Benzaldehyd	p-Oxy-Benzyliden-Lepidin	Ber. XXI, 1427
„	„	o-Oxy-Benzaldehyd	o-Oxy-Benzyliden-Lepidin	Ber. XXI, 1429
„	„	m-Oxy-Benzaldehyd	m-Oxy-Benzyliden-Lepidin	„
Koenigs	„	Paraldehyd	?	Ber. XXXI, 2365
„	„	Formaldehyd	Mono- und Di-Methylol-Chinaldin	Ber. XXXI, 2366
Ladenburg	α-Picolin	Fomaldehyd	α-Picolylalkin	Ber. XXII, 2583
„	„	Paraldehyd	α-Allylpyridin	Ber. XIX, 2578
„	„	Acetaldehyd	α-Picolyl-Methyl-Alkin	Ber. XXII, 2588
Einhorn und Liebrecht	„	Chloral	ω-Trichlor-α-Oxy-Propylpyridin	Ber. XX, 1592
Baurath	„	Benzaldehyd	α-Stilbazol	Ber. XX, 2719
Merck	„	Furfurol	Furfuräthen-Pyridin	Ber. XXI, 2709
Klein	„	Furfurol	α-Picolylfurylalkin	Ber. XXIII, 2693
Butter	„	Salicyl-aldehyd	Oxy-α-Stilbazol	Ber. XXIII, 2697

Verfasser	Pyridin-Base	Aldehyd:	Kondensationsprodukt.	Litteratur
Schuftan	α-Picolin	m-Nitrobenzaldehyd	m-Nitro-α-Stilbazol	Ber. XXIII, 2719
Matzdorff	„	Propionaldehyd	α-Picolyl-Aethylalkin	Ber. XXIII, 2709
Thiemich	„	Piperonal	Piperonyl-Picolin	Ber. XXX, 1578
Roth	„	o-Nitro-Benzaldehyd	o-Nitro-Phenyl-α-Picolylalkin	Ber. XXXIII, 3476
„	„	Benzaldehyd	Phenyl-αPicolyl-Alkin	Ber. XXXIII, 3476
Feist	„	o-Nitro-Benzaldehyd	o-Nitro-α-Stilbazol	Ber. XXXIV, 464
„	„	p-Nitro-Benzaldehyd	p-Nitro-α-Stilbazol	Ber. XXXIV, 466
Backe	„	Cuminol	p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolylalkin	Ber. XXXIV, 1894
Bunzel	„	Zimmtaldehyd	α-Phenyl-Pyridyl-Butin	Inaug.-Diss. Breslau 1891
Knick	„	p-Nitrobenzaldehyd	p-Nitro-Phenyl-α-Picolylalkin	Ber. XXXV, 1162
Bialon	„	Anisaldehyd	p-Methoxy-α-Stilbazol	Inaug.-Diss. Breslau 1902
Ladenburg	α-Aethyl-Pyridin	Formaldehyd	Lutidyl-Alkin	Ber. XXIV, 1673
Schuster	αα′-Lutidin	Benzaldehyd	Benzyliden-αα′-Dimethylpyridin u. Dibenzyliden-αα′-Dimethylpyridin	Ber. XXV, 2398
Einhorn und Gilbody	„	Chloral	αα′-Lutin-Chloral	Ber. XXVI, 1417
Bachér	α-γ-Lutidin	Benzaldehyd	Methyl-α-Stilbazol	Ber. XXI, 3072

Verfasser:	Pyridinbase:	Aldehyd;	Kondensationsprodukt:	Litteratur:
Engels	α-γ-Lutidin	Formaldehyd	α-γ-Lutidylalkin	Ber. XXXIII, 1087
Knick	„	p-Nitrobenzaldehyd	p-Nitro-Phenyl-αγ Lutidylalkin u. p-Nitro-Methyl-α-Stilbazol	Inaug.-Diss. Breslau 1902
Koenigs	γ-Methyl-β-Aethyl-Pyridin	Formaldehyd	Mono- u. Dimethylen-γ-Methyl-β-Aethyl-Pyridin	Ber. XXXV, 1351
Plath	β′-Aethyl-α-Methyl-Pyridin	Benzaldehyd	β′-Aethyl-α-Stilbazol	Ber. XXI, 3086
Prausnitz	„	Formaldehyd	Methyl-Aethyl-Pyridylalkin	Ber. XXIII, 2725
Schubert	„	Chloral	β′-Aethyl-Pyridyl-α-Trichlor-Oxy-Propan	Ber. XXVII, 86
Bach	„	Piperonal	Methylen-di-Oxy-β′-Aethyl-α-Stilbazol	Ber. XXXIV, 2223 ff
„	„	m-Nitrobenzaldehyd	m-Nitro-β′-Aethyl-α-Stilbazol	„
„	„	p-Nitrobenzaldehyd	p-Nitro-Phenyl-β′-Aethyl-α-Picolylalkin	„
Castner	„	o-Nitrobenzaldehyd	o-Nitro-Phenyl-β′-Aethyl-α-Picolylalkin	Ber. XXXIV, 1897
Bialon	„	Anisaldehyd	p-Methoxy-β′-Aethyl-α-Stilbazol	Inaug.-Diss. Breslau 1902
Dehnel	α′-Phenyl-α-Methyl-Pyridin	Benzaldehyd	α′-Phenyl-α-Stilbazol	Ber. XXXIII, 3494
„	„	Salicylaldehyd	α′-Phenyl-α-o-Oxystilbazol	„
Thorausch	„	o-Nitrobenzaldehyd	α′-Phenyl-α-o-Nitro-Stilbazol und α′-Phenyl-α-o-Nitro-Phenyl-Picolylalkin	Ber. XXXV, 415 ff

Verfasser:	Pyridinbase:	Aldehyd:	Kondensationsprodukt	Litteratur:
Thorausch	α'-Phenyl-α-Methyl-Pyridin	m-Nitrobenzaldehyd	α'-Phenyl-α-m-Nitro-Stilbazol	Ber. XXXV. 415 ff
"	"	Piperonal	α'-Phenyl-α-Piperonylalkidin	"
Dubke	s-Trimethylpyridin	Benzaldehyd	α'-γ-Dimethyl-α-Stilbazol und α'γ-Dimethyl-Pyridyl-Methylin-Phenylalkin	Ber. XXVII, 79

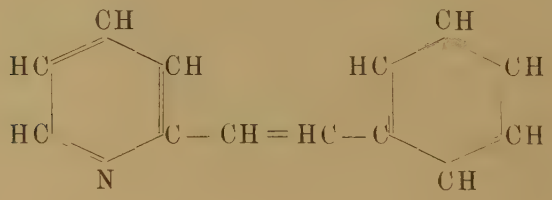
An diese Kondensationen schliesst sich nun meine Arbeit an, welche die Einwirkung von p-Toluylaldehyd

1. auf α-Picolin
2. auf α-Methyl-α'-Phenylpyridin behandelt.

Experimenteller Teil.

Ueber p-Methyl-α-Stilbazol.

Heinrich Baurath[1]) hatte das durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Picolin erhaltene Kondensationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N$ α-Stilbazol genannt. Demselben kommt folgende Konstitution zu:



Ich versuchte die Kondensation von α-Picolin mit Paratoluylaldehyd und musste bei analogem Verlauf der Reaktion zu einem p-Methyl-α-Stilbazol gelangen.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde α-Picolin verwendet, welches aus dem käuflichen durch Auffangen der zwischen 128—132° übergehenden Fraktion gewonnen war. Der zur Verwendung kommende p-Toluylaldehyd wurde von

---

[1]) Ber. 21, 818.

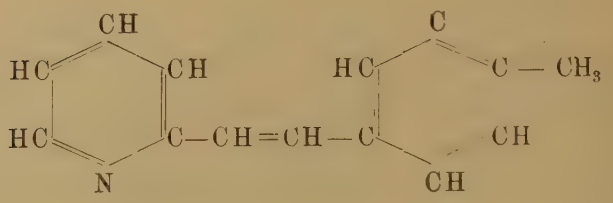
Schuchardt-Görlitz bezogen und der bei 202° übergehende Teil benutzt.

10 gr. α-Picolin und 12 gr. p-Toluylaldehyd wurden bei Gegenwart von etwas Chlorzink 10 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Die Reaktionsmasse war fest und von gelber Farbe. Der Röhreninhalt wurde mit heisser Salzsäure aufgenommen und der überschüssige Aldehyd mit überhitzten Wasserdämpfen aus der salzsauren Lösung entfernt. Der gelbgefärbte Kolbeninhalt wurde im Heisswassertrichter öfters filtrirt, um ihn von den braunen Schmieren zu trennen. Beim Erkalten der Lösung schied sich das salzsaure Salz der neuen Base in schönen, langen Nadeln aus. Es zeigte sich als zweckmässig, die Schmieren auch noch öfters mit Salzsäure bei Gegenwart von etwas Tierkohle auszukochen, da sich auf diese Weise noch eine nennenswerte Menge an salzsaurem Salz gewinnen lässt. Die ganze Ausbeute an salzsaurem Salz wurde nun noch öfters umkrystallisiert, wobei stets Tierkohle verwendet wurde. Die Base wurde alsdann im Scheidetrichter mit konzentrierter Kalilauge abgeschieden und nach dem Erkalten mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine hellbraun gefärbte Masse zurück, die noch verschiedentlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde, wobei das überschüssige α-Picolin durch Waschen mit Wasser entfernt worden war. Die so erhaltenen kleinen, farblosen, verfilzten Nadeln haben den Schmelzpunkt 82°.

Die auf diese Weise gewonnene Base stellt das p-Methyl-α-Stilbazol dar, das sich nach folgender Gleichung gebildet hat.

$$C_6H_7N + C_8H_8O = C_{14}H_{13}N + H_2O.$$

Es kommt ihr folgende Konstitutionsformel zu:



Die Base ist so gut wie unlöslich in kaltem und heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton und Chloroform.

In alkoholischer Lösung reagiert sie schwach alkalisch.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1250 gr. Substanz ergaben
0,3936 gr. CO_2
0,0769 gr. H_2O.

0,3308 gr. lieferten bei 748 mm. Barometerstand und 14° 21,6 ccm. N.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}N$ (Molekul.-Gew. = 195,1)		Gefunden.
% C	86,09	85,89
% H	6,71	6,87
% N	7,20	7,56.

Bei Wiederholung des Versuches wurde der überschüssige Aldehyd nicht mehr mit Wasserdämpfen übergetrieben, sondern durch Waschen des salzsauren Salzes mit Aether entfernt und es zeigte sich, dass das so erhaltene Produkt ebenso analysenrein ist.

Die Ausbeute an auf diese Weise gewonnenem p-Methyl-α-Stilbazol beträgt etwa 30% der angewandten Menge.

Salzsaures p-Methyl-α-Stilbazol.

$C_{14}H_{13}N \cdot HCl + H_2O$.

Molekul.-Gew. = 231,6.

Dasselbe wurde erhalten, indem die reine Base mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Es ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich, und so konnten Krystalle nur erhalten werden, wenn man das Lösungsmittel im Vacuumexiccator teilweise verdunsten liess, durch Umkrystallisieren wurde das Salz von überschüssiger Salzsäure befreit. Es bildet schöne gelbe Nadeln, die bei 170° zu sintern beginnen und bei 190—191° schmelzen. Ausser in Wasser ist es noch in Alkohol löslich, während es, wie die meisten salzsauren Salze in Aether vollständig unlöslich ist.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz zeigte folgende Resultate:

0,2585 gr. Substanz lieferten
0,6342 gr. CO_2
0,1510 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{13}N, HCl + H_2O$		Gefunden:
% C	67,30	66,90
% H	6,46	6,49.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Molekul.-Gew. = 835,8.

Das Platindoppelsalz fällt als voluminöser gelber Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit

Platinchlorid versetzt. Es ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Es krystallisiert aus salzsaurem Wasser in schönen goldgelben Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,2533 gr. luftrockner Substanz verloren durch Trocknen bei 105° 0,0109 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{13}N, HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$	
% H_2O 4,3	4,3

Das wasserfreie Salz schmilzt unter Gasentwicklung bei 194—195°.

Die Analyse ergab für

$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ Folgendes:

I.

0,2424 gr. Substanz lieferten

0,0598 gr. Pt.

II.

0,1608 gr. Substanz lieferten

0,0393 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
% Pt 24,36	I. 24,67
	II. 24,44.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)\ AuCl_3$

Molekul.-Gew. = 535,1.

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Goldchlorid versetzt, wodurch ein feinkörniger roter Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde abgesaugt, und mit kaltem Wasser sorgfältig

gewaschen. Darauf wurde es aus heissem, salzsaurem Wasser umkrystallisiert, wobei es sich in schönen, rötlichen Nadeln ausschied. Es genügt ein einmaliges Umkrystallisieren, um das Salz vollkommen analysenrein zu erhalten. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen, und bei 102° getrocknet. Sie schmelzen unter Gasentwicklung zwischen 180 und 181° und sind in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether.

Bei der Analyse ergaben

0,2424 gr. Substanz
0,0393 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)AuCl_3$	
% Au 36,85	36,96

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)HgCl_2$.

Molekul.-Gew. = 502,8

Dasselbe fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base als voluminöser, grünlichgelber Niederschlag aus. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser und wurde, aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert, in kleinen verfilzten, grünlichgelben Nadeln erhalten.

Bei 219° beginnt es sich zu schwärzen und schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1298 gr. Substanz lieferten
0,1587 gr. CO_2
0,0357 gr. H_2O.
0,2111 gr. Substanz lieferten
0,0974 gr. HgS.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:
$(C_{14}H_{13}N \cdot HCl)HgCl_2$		
% C	33,41	33,34
% H	2,61	3,05
% Hg	39,84	39,77.

Das Pikrat.

$$(C_{14}H_{13}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$$

Molekul.-Gew. = 424,3.

Eine alkoholische Lösung reiner Pikrinsäure (vom Schmelzpunkt 122°) erzeugte in der alkoholischen Lösung der Base einen gelben Niederschlag, der in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und deswegen nicht hieraus, sondern aus heissem salzsäurehaltigem Wasser, worin er schwer löslich ist, zur Krystallisation gebracht wurde.

Es schieden sich aus der Lösung schöne, gelbe Nadeln aus, welche bei 102° getrocknet wurden.

Schmelzpunkt 193°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1383 gr. Substanz gaben

15,6 ccm. N bei 13° und 742 mm. Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{14}H_{13}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$		
% N	13,24	13,00

Einwirkung von Brom auf p-Methyl-α-Stilbazol.

Ebenso wie Stilben

$$(C_6H_5 — CH = CH — C_6H_5)$$

durch Einwirkung von Brom das Stilbendibromid

$$(C_6H_5 — CHBr — CHBr — C_6H_5)$$

entsteht, so war zu erwarten, dass auch im vorliegenden Falle eine Addition von 2 Atomen Brom ermöglicht werden würde, da das α-Stilbazol entschieden ein dem Stilben in seiner Konstitution entsprechenden Körper ist.

Um die Reaktion beim p-Methyl-α-Stilbazol zu versuchen, wurde die reine Base in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt. Es trat alsbald Entfärbung ein, und die Wandungen des Gefässes bedeckten sich mit rotgelben Krystallen. Nach Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffes blieb eine rotgelbe Masse zurück, die in viel kochendem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich hellgelbe, kurze, verhältnismässig dicke Nadeln aus, welche im Vacuumexiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysiert wurden.

0,1960 gr. Substanz ergaben
0,2749 gr. CO_2
0,0605 gr. H_2O.

0,1615 gr. Substanz ergaben
0,2100 gr. AgBr.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14}H_{13}NBr_2$		
% C	47,32	38,25
% H	3,69	3,42
% Br.	45,04	55,32

Mithin ergab sich ein viel zu geringer Gehalt an Kohlenstoff und ein zu hoher für Brom.

Dehnel[1]) spricht gelegentlich einer entsprechenden Arbeit von einem bromwasserstoffsauren Salz des Bromadditionsproduktes. Dasselbe muss durch eine teilweise

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1901, p. 29.

innere Zersetzung entstanden sein. Auch hier stimmte die Analyse auf ein bromwasserstoffsaures Salz des Dibromides.

	Berechnet für: $C_{14}H_{13}NBr_2, HBr$: (Molekul.-Gew. = 436)	Gefunden:
% C	38,53	38,25
% H	3,24	3,42
% Br	55,01	55,32

Die Wiederholung der Analyse mit gleich günstigen Resultaten bestärkte mich in der Annahme, es hier mit einem bromwasserstoffsauren Salze zu thun zu haben. Ferner liess die selbst in der Kälte erfolgende, wenn auch geringe Löslichkeit in Wasser darauf schliessen.

Endlich gab die erhaltene Lösung mit Silbernitrat eine starke Trübung, während dies nicht eintritt, wenn nur im Kern gebundenes Brom vorhanden ist.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 171°. In Aether ist es unlöslich.

Dihydro-p-Methyl-α-Stilbazol.

Limpricht und Schwanert[1]) haben durch achtstündiges Erhitzen von Stilben mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 140—150° Dibenzyl erhalten. Es liess sich also erwarten, dass auch an das α-Stilbazol, welches wie schon erwähnt wurde, dem Stilben in seiner Konstitution sehr ähnlich ist, eine Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff bewirkt werden kann. Es wurden zu diesem Zweck je 6 gr. reines p-Methyl-α-Stilbazol mit 30 gr. rauchender bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr erhitzt, und zwar zeigte

[1]) Ann. 145, 334.

sich, dass ein 1 stündiges Erhitzen, auf 160° zur vollständigen Umwandlung in die wasserstoffreichere Base genügt. Nach dem Erkalten zeigten sich in den Röhren zwei Schichten, eine untere, dickflüssige tiefschwarze, welche nach kurzem Stehen zu einem festen Körper, dem Perjodid der neuen Base erstarrt, und eine obere, wässrige, etwas heller gefärbte. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich kein Druck. Die Reaktionsmasse wurde in einem Becherglase mit konzentrierter Kalilauge erwärmt, wobei sich an der Oberfläche ein rotbraunes Oel abschied. Dieses Oel wurde im Scheidetrichter mit Aether aufgenommen und dem Aether gleich wieder durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen, um etwa gebildete Kohlenwasserstoffe im Aether zurückzuhalten. Die salzsaure Lösung wurde wiederum alkalisch gemacht, und die so von Jod und anderen Verunreinigungen befreite Base mit Aether ausgezogen, über Kali getrocknet und destilliert. Die Base ging unter gewöhnlichem Druck bei 294—296° über. Sie ist farblos, färbt sich aber bald gelblich und schliesslich braun. Gegen Lackmus reagiert sie in trockenem wie in feuchtem Zustande neutral. In Wasser ist sie unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

I.

0,1328 gr. Substanz ergaben

0,4136 gr. CO_2

0,0949 gr. H_2O.

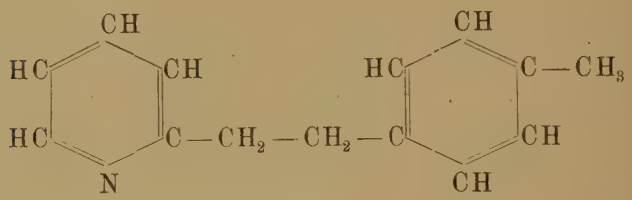
II.

0,1804 gr. Substanz ergaben

bei 19° und 751,4 mm. Barometerstand 11,8 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14}H_{15}N$		
(Molekul.-Gew. = 197,2)		
% C	85,21	84,74
% H	7,66	7,93
% N	7,12	7,40.

Dem Dihydro-p-Methyl-α-Stilbazol kommt die Konstitutionsformel zu:



Platindoppelsalz.

Molekul.-Gew. = 801,8.

Das Platinsalz fällt beim Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in gelben Flocken aus. Es wurde aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert und in schönen goldgelben Nadeln erhalten. In kaltem wie heissem Alkohol und in Aether ist es vollständig unlöslich.

Schmelzpunkt 181°.

Die bei 105° getrocknete Substanz wurde analysiert, wobei sich folgende Resultate zeigten.

0,2603 gr. Substanz ergaben:
0,0637 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$:	
% Pt = 24,29	Pt 24,47.

Das Golddoppelsalz.

Molekul.-Gew. = 537,1.

Das Goldsalz fiel auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als orangefarbener Niederschlag aus, welcher aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Dabei wurde ein Teil des Salzes ölig. Die übrige Flüssigkeit konnte aber von dem Oel abgegossen werden, und es schieden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden, goldgelben Blättchen, in Aether ist es unlöslich.

Schmelzpunkt 139°.

Die bei 105° getrocknete Substanz wurde analysiert:

0,1395 gr. Substanz ergaben:

0,0506 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$:	
% Au 36,7	36,3

Das Quecksilberdoppelsalz.

Molekul.-Gew. = 504,8.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Merkurichlorid krystallisieren weisse schöne Nadeln aus, welche sofort zur Analyse verwendet werden konnten. Das Salz ist in Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Hitze etwas leichter löslich, in Aether ist es unlöslich.

Schmelzpunkt 168°.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung der lufttrockenen Substanz ergab folgende Resultate:

0,2151 gr. Substanz lieferten

0,2629 gr. CO_2

0,0696 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)HgCl_2$:	
% C 33,28	33,33
% H 3,00	3,31

Das Pikrat.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung schied sich ein grünlichgelbes Oel ab, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

---

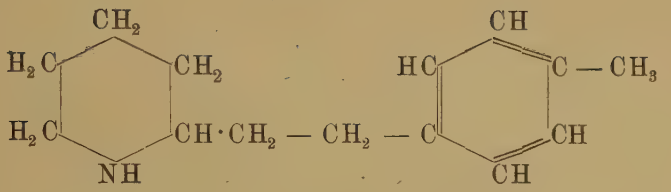
p-Methyl-α-Stilbazolin.

Ladenburg[1]) war es gelungen das Pyridin in Piperidin überzuführen, indem er metallisches Natrium in alkoholischer Lösung darauf einwirken liess. Ich konnte daher vermuthen, dass sich auch der Pyridinkern meiner Base in dieser Weise reduzieren lassen werde, indem durch Sprengung der doppelten Bindungen 6 Atome Wasserstoff an den Kern angelagert werden. Wie aber Ladenburg[2]) bei der Synthese des Coniins nachgewiesen hatte, pflegen bei derartigen Reduktionen auch noch diejenigen doppelten Bindungen gelöst zu werden, welche sich in den Seitenketten befinden; so ging α-Allylpyridin sofort in α-Propylpiperidin über, es war daher vorauszusehen, dass auch bei p-Methyl-α-Stilbazol nicht nur 6, sondern 8 Atome Wasserstoff sich anlagern würden und ich einen Körper mit folgender Konstitutionsformel erhalten würde:

---

[1]) Berichte XVII, 388, 513 u. Ann. 247, 53.

[2]) Berichte XIX, 2579.



Zu diesem Zwecke wurden 20 gr. des p-Methyl-α-Stilbazol in 400 ccm. Alkohol in einem Kolben gelöst, der durch ein T-Rohr mit zwei hinter einander geschalteten Rückflusskühlern verbunden war. Zu der Lösung wurden allmählig 80 gr. in kleine Stücke geschnittenes Natrium, etwa das vierfache der berechneten Menge, eingetragen, wodurch der Alkohol in lebhaftes Sieden geriet. Nachdem alles Natrium zugegeben war, wurde die Reaktion noch eine Zeitlang durch Kochen auf dem Wasserbade unterstützt. Der Kolben wurde dann abgekühlt und das entstandene Alkoholat mit Wasser zersetzt. Der Alkohol wurde soweit wie möglich abdestilliert, wobei sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein rotbraunes Oel abschied, das sich im Scheidetrichter leicht von der unteren Schicht trennen liess. Das Oel war nicht zum Erstarren zu bringen, wurde deshalb in ätherischer Lösung mit Kali getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Bei 11 mm. Druck ging die Base zwischen 145—148° schwach gelblich gefärbt über. Sie reagiert stark alkalisch und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Bei längerem Stehen färbt sie sich dunkelgelb und schliesslich braun.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I.

0,1200 gr. Substanz lieferten

0,3613 gr. CO_2

0,1144 gr. H_2O

II.

0,2520 gr. lieferten bei 14° und 750,6 mm. Barometerstand 15,2 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14}H_{21}N$:		
(Molekul.-Gew. = 203,2)		
% C	82,68	82,11
% H	10,41	10,59
% N	6,91	7,01

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{21}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Molekul.-Gew. = 807,9.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit atinchlorid fiel ein voluminöser gelbes Niederschlag aus. Beim Versuch, das Salz aus salzsäurehaltigem Wasser umzukrystallisieren, erhielt ich ein gelbes Oel, welches beim Erkalten wieder erstarrte. Aus Alkohol krystallisierte das Platinsalz in schönen, kleinen, konzentrisch gruppierten Nadeln. Im Aether ist es unlöslich.

Schmelzpunkt 182°.

Analyse, Platinbestimmung:

0.2884 gr. Substanz lieferten
0,0700 gr. Platin.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{14}H_{21}N \cdot HCl)_2 PtCl$		
% Pt	23,88	24,17

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{21}N \cdot HCl)AuCl_3$

Molekul.-Gew. = 545,3.

Das Goldsalz fiel beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base als hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches beim Versuch es umzukrystallisieren, ölig wurde. Daher musste zur Analyse gefälltes, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschenes Salz benutzt werden, welches sich auch als analysenrein erwies. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Schmelzpunkt 136°

Analyse, Goldbestimmung.

0,3872 gr. Substanz lieferten.

0,1403 gr. Au

Berechnet für:	Gefunden
$(C_{14}H_{21}N \cdot HCl)AuCl_3$:	
% Au 36,31	36,23

Das Pikrat.

$(C_{14}H_{21}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$

Molekul.-Gew. = 432,4.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich schöne lange, gelbe Nadeln aus, die löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind.

Schmelzpunkt 125°.

Analyse, Stickstoffbestimmung:

0,1998 gr. Substanz lieferten bei 18° und 745,4 mm. Barometerstand 22,2 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{21}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$:	
% N 12,99	13,00

Das salzsaure Salz und das Quecksilberdoppelsalz der reduzierten Base konnten nur als Oele erhalten werden, die selbst in der Kältemischung nicht erstarrten.

Versuch zur Darstellung der Benzoylverbindung der reduzierten Base:

1 gr. reduzierte Base wurde in Chloroform gelöst, mit Natronlauge und der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und im Scheidetrichter geschüttelt. Die Schichten wurden getrennt und das Chloroform im Vacuumexiccator abgedunstet. Es schied sich ein brauner Brei ab, der auch nach tagelangem Stehen im Vacuumexiccator nicht vollständig fest wurde.

---

p-Toluyl-α-Picolyl-Alkin.

Roth[1]) hatte durch Kondensation von α-Picolin mit Benzaldehyd bei 135° ein Produkt erhalten, das durch Addition ohne Wasseraustritt entstanden war. Es war also zu erwarten, dass die entsprechende Reaktion auch eintreten würde, wenn ich p-Toluylaldehyd auf α-Picolin einwirken liess.

Ich erhitzte je 5 gr. α-Picolin mit 6 gr. Paratoluylaldehyd bei Gegenwart von etwas Wasser 12 Stunden lang auf 135°. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt, eine rötliche, klare Flüssigkeit, wurde stark salzsauer gemacht und zu wiederholten Malen

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.

mit Aether ausgeschüttelt, um ihn vom überschüssigen Aldehyd zu befreien. Die salzsaure Lösung wurde dann mit Kali versetzt bis zur alkalischen Reaktion. Dabei schieden sich an der Oberfläche rötliche Oeltropfen ab, die sich im Scheidetrichter von der anderen Schicht gut trennen liessen. Nach einiger Zeit erstarrte das Oel zu einem Krystallkuchen, der in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Beim Erkalten schieden sich kleine, weisse, glänzende Nadeln ab, die vollständig unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 93°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

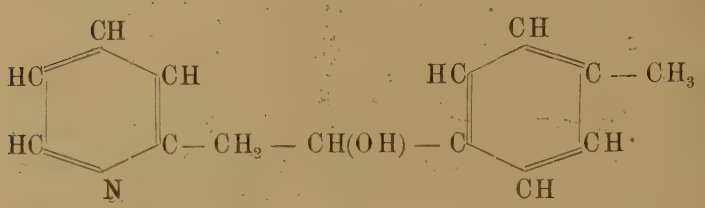
0,1192 gr. Substanz ergaben
0,3458 gr. CO_2
0,0787 gr. H_2O

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	Gefunden für p-Methyl-α-Stilbazol:
$C_{14}H_{15}NO$ (Mol.-Gew. = 213,2)		
% C 79,11	78,81	85,89
% H 7,35	7,09	6,87

Zum Vergleich habe ich an dritter Stelle die für mein p-Methyl-α-Stilbazol gefundenen Werte angegeben. Die Zahlen zeigen, dass mein Alkin ein einheitliches Produkt ist, und nicht etwa durch Stilbazol verunreinigt ist. Die Bildung des p-Toluyl-α-Picolylalkins geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_5H_4N \cdot CH_3 + C_7H_7 \cdot CHO =$$
$$C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - C_7H_7$$

Die Konstitutionsformel des Alkins muss folgende sein:



Wenn wir bei Benennung des Alkins nach der neuen Nomenklatur gehen wollen, so müssten wir es auffassen als ein Substitutionsprodukt des Aethylalkohols oder Aethanols, indem ein Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 1 durch den p-Toluylrest und ein solcher des Kohlenstoffs 2 durch den Pyridylrest ersetzt sind. Dem entsprechend würden wir zu der Benennung kommen:

1-p-Toluyl-2-pyridyl-Aethanol 1.

Die Ausbeute von Alkin ist ausserordentlich gering und konnte auch durch Erhitzen bei höherer Temperatur oder längeres Erhitzen bei derselben Temperatur nicht verbessert werden. Im Gegenteil zeigte sich in beiden Fällen eher eine Verschlechterung.

— — —

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{15}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$

Molekul.-Gew. = 835,8

Das Salz fällt goldgelb und krystallinisch aus, wenn man zur salzsauren Lösung der Base Platinchlorid hinzusetzt. Es ist so gut wie unlöslich im Aether, löslich im Alkohol und Wasser und wurde aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert. Es fällt bei 140° zusammen und schmilzt undeutlich bei 150°.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1766 gr. Substanz lieferten:
0,0416 gr. Pt.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{14}H_{15}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
% Pt 23,31	23,56

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{15}NO)AuCl_3$

Molekul.-Gew. = 553,2.

Das Goldsalz des Alkins ist besser charakterisiert, als das Platinsalz. Es fällt als goldgelbes, krystallinisches Pulver aus, wenn man zu der salzsauren Lösung der Base Goldchlorid zusetzt. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich beim Erkalten in schönen, goldgelben Nadeln aus, die bei 131° glatt schmelzen.

Analyse: Goldbestimmung

0,3040 gr. Substanz lieferten
0,1089 gr. Au

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{14}H_{15}NO \cdot HCl)AuCl_3$	
% Au 35,65	35,82

---

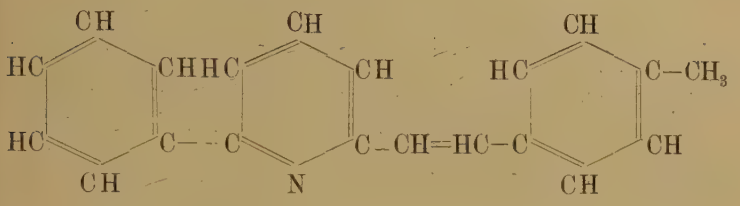
p-Methyl-α'-Phenylα-Stilbazol.

Da sich α-Picolin mit p-Toluylaldehyd kondensiert hatte, so war anzunehmen, dass sich das von M. Scholtz[1]) synthetisch dargestellte α-Methyl-α'-Phenylpyridin mit demselben Aldehyd kondensieren lassen würde, weil es auch ein in α-Stellung methyliertes Pyridinderivat ist.

10 gr. Base und 8 gr. Paratoluylaldehyd wurden bei Gegenwart von etwas Chlorzink 12 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Die Reaktionsmasse war fest und von hellgelber Farbe. Grosse Wassertropfen, die an den Wandungen der Röhre hafteten, zeigten, dass die Kondensation unter Wasseraustritt vor sich gegangen war. Der Röhreninhalt wurde mit heisser Salzsäure aufgenommen und von den nur in geringer Masse vorhandenen Schmieren durch wiederholtes Filtrieren im Heisswassertrichter getrennt. Die salzsaure Lösung wurde dann längere Zeit mit etwas Tierkohle gekocht, wieder filtriert und etwas eingedampft. Beim Erkalten schieden sich schöne gelbe Nadeln aus. Das salzsaure Salz wurde auf mässig siedendem Wasserbade getrocknet und zur Entfernung von etwa noch verhandenem überschüssigem Aldehyd sorgfältig mit Aether gewaschen. Alsdann wurde es im Scheidetrichter mit konzentrierter Kalilauge versetzt, wobei sich die Base in gelblichen Flocken an der Oberfläche ausschied. Die Base wurde in Aether aufgenommen, woraus sie in langen, weissen Spiessen krystallisierte. Nochmals aus Aether umkrystallisiert, wurde sie in glänzenden Blättchen, oder bei verdünntem Lösungsmittel auch in kleinen Nadeln von

[1]) Ber. 28, 1726.

weisser Farbe erhalten. Die so gewonnene Base ist das p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazol.



Die Ausbeute beträgt etwa 40 % der angewandten Menge:

Die Base reagiert in alkoholischer Lösung gegen Lackmuspapier neutral. In heissem und kaltem Wasser ist sie vollständig unlöslich. In Alkohol und Ligroin ist sie ziemlich leicht, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton ganz ausserordentlich leicht löslich.

Schmelzpunkt 113°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I.

0,1731 gr. Substanz ergaben
0,5608 gr. CO_2
0,1013 gr. H_2O

II.

0,2467 gr. Substanz ergaben bei 19° und 752 mm. Barometerstand 11,4 ccm. N.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:
$C_{20}H_{17}N$		
(Molekul.-Gew. = 271,2.)		
% C	88,51	88,35
% H	6,32	6,50
% N	5,17	5,25

Das salzsaure p-Methyl-α'-Phenyl-αStilbazol.

$(C_{20}H_{17}N \cdot HCl + H_2O)$

Molekul.-Gew. = 325,6.

Das salzsaure Salz bildet kurze, dicke Nadeln von gelblicher Farbe, die in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether sind. Es krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, welches im Vacuumexiccator nur teilweise zu vertreiben ist. Daher liess sich der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes nicht bestimmen, weil andererseits wieder beim Trocknen auf 100° eine Veränderung eintritt. Das wasserhaltige Salz beginnt bei 195° zu sintern und schmilzt bei 202°.

Analyse:

0,1184 gr. Substanz lieferten

0,3220 gr. CO_2

0,0695 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{20}H_{17}N \cdot HCl + H_2O$:	Gefunden:
% C 73,75	74,17
% H 6,19	6,52

Das Platindoppelsalz.

$(C_{20}H_{17}N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O.$

Molekul.-Gew. = 969,9.

Das Platinsalz fällt beim Versetzen einer verdünnten Lösung der Base mit Platinchlorid als voluminöser, flockiger Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wurde in heissem, salzsauren Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten der Lösung schöne, rotgelbe Nadeln abschieden. In Alkohol und Aether ist das Platinsalz unlöslich.

0, 5372 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 105° 0,101 gr. H_2O, entsprechend einem Krystallwassergehalt von 1,76 %. Das Platinsalz krystallisiert also mit 1 Mol. Krystallwasser. In wasserfreiem Zustande, schmilzt es bei 245—246° unter Gasentwicklung.

Analyse, Platinbestimmung:

0,3342 gr. Substanz lieferten

0,0676 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{20}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$:	
% Pt 20,46	20,23

Das Golddoppelsalz.

Es krystallisiert in langen, feinen Nadeln, die sich aber zersetzen. Goldbestimmungen ergaben zu wenig Gold.

Das Quecksiberdoppelsalz.

$(C_{20}H_{17}N \cdot HCl)HgCl_2$

Molekul.-Gew. = 578,9.

Es bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 183° schmelzen. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Wasser und Alkohol, und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1674 gr. Substanz lieferten

0,2550 gr. CO_2

0,0530 gr. H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{20}H_{17}N \cdot HCl)HgCl_2$		
% C	41,45	3,13
% H	3,13	3,51

Das Pikrat.

$(C_{20}H_{17}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH) + 3H_2O$

Molekul.-Gew. = 554,4.

Wenn man die alkoholische Lösung der Base mit Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel versetzt, so fällt das Pikrat als flockiger, gelber Niederschlag aus. Das Salz wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet so kleine, gelbe Nadeln, die auch in Wasser und Aether löslich sind. Beim Trocknen auf 105° verloren 0,4174 gr. Substanz 0,0595 gr. = 9,46% H_2O, entsprechend einem Krystallwassergehalt von 3 Mol.

Schmelzpunkt 196°.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Resultate 0,2121 gr. Substanz gaben bei 24° und 751 mm. Barometerstand 22 ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{20}H_{17}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$		
% N	11,23	11,48

Einwirkung von Brom auf p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazol.

Da die Base eine doppelte Bindung enthält, so muss auch sie analog dem Stilben zwei Atome Brom addieren, wobei die ungesättigte Verbindung in eine gesättigte übergeht.

Die Schwefelkohlenstofflösung der Base wird mit der erforderlichen Menge Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, wohei Entfärbung eintritt. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt das Dibromid als schwach gelbrot gefärbter Körper. Es ist unlöslich in kaltem und in heissem Wasser, so gut wie unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert, wurde es in schönen, durchsichtigen Täfelchen erhalten, die bei 173° schmelzen. Die Analyse ergab, dass in diesem Falle die beiden Atome Brom glatt addiert werden, ohne dass eine teilweise Zersetzung der Base eintritt, welche zu der Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes des Dibromides führen könnte.

0,1384 gr. Substanz ergaben
0,2851 gr. CO_2
0,0521 gr. H_2O

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{20}H_{17}NBr_2$		
(Molekul.-Gew. = 431,1)		
% C	55,67	55,96
% H	3,97	4,18.

---

p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazolin.

Es wurden 15 gr. Base in 300 gr. Alkohol gelöst, mit 60 gr. Natrium beschickt und am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktionsmasse wurde dann ebenso behandelt, wie oben bei der Beschreibung des p-Methyl-α-Stilbazolin angegeben ist. Nun zeigte sich, dass man in diesem Falle nicht das 4fache der berechneten Menge Natrium, sondern das 6fache

anwenden muss, da bei Anwendung von nur der 4fachen Menge 5 gr. Ausgangsbase unverändert zurückgewonnen werden.

Die so erhaltene reduzierte Base ist ein Oel von widerwärtigem Geruch, das in der Kältemischung zwar zu einer seidenglänzenden Masse erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder flüssig wurde. Daher musste, nach dem Trocknen der Base, die Destillation im luftverdünnten Raume vorgenommen werden. Bei 20 mm. Druck ging sie bei 245° hellgelblich gefärbt über. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ihre Reinheit bewiesen folgende Analysenergebnisse:

I.

0,1589 gr. Substanz ergaben
0,4994 gr. CO_2
0,1268 gr. H_2O

II.

0,1479 gr. Substanz ergaben
bei 23° und 745,4 mm. Barometerstand 6,8 ccm. N.

	Berechnet für: $C_{20}H_{25}N$ (Molekul.-Gew. = 279,2)	Gefunden:
% C	85,9	85,71
% H	8,95	8,87
% N	5,03	5,07.

Salzsaures p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazolin.

$C_{20}H_{25}N \cdot HCl$

Molekul.-Gew. = 315,7.

Das salzsaure Salz krystallisiert in kleinen, weissen Nadeln, die löslich in Wasser und Alkohol sind. Es beginnt bei 230° zu sintern und schmilzt undeutlich bei 250°.

Analyse:

0,1758 gr. Substanz ergaben
0,4921 gr. CO_2
0,1355 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{20}H_{25}N \cdot HCl$		Gefunden:
% C	76,02	76,34
% H	8,30	8,56

Das Pikrat.

$(C_{20}H_{25}N) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

Molekul.-Gew. = 508,4.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel, so krystallisiert das Pikrat aus der Lösung in kleinen, dicken Nadeln von gelblicher Farbe. Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei 180° beginnt es zu sintern und schmilzt bei 197°.

Stickstoffbestimmung:

0,2402 gr. Substanz ergaben bei 10° und 753 mm. Barometerstand 23 ccm. N.

Berechnet für: $(C_{20}H_{25}N)C_6H_2(NO_2)_3OH$.		Gefunden:
% N	11,05	11,35

Das Platindoppelsalz.

Es krystallisiert in kleinen, goldgelben Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Eine Platinbestimmung ergab zu wenig Platin.

Versuch zur Darstellung des α'-Phenyl-pToluyl-α-Picolylalkins.

Es wurden 10 gr. α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit 8 gr. Paratoluylaldehyd und etwas Wasser im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 135—140° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Salzsäure aufgenommen und zur Entfernung des überschüssigen Aldehydes mit Aether ausgeschüttelt. Die Base wurde mit Kali in Freiheit gesetzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Scholtz'schen Base blieb nur noch ein geringer Rückstand, der zwar fest, beim Versuch ihn umzukrystallisieren aber wieder ölig wurde und dann nicht mehr zum Erstarren zu bringen war. Für eine Destillation im luftverdünnten Raume war die Menge bedeutend zu gering. Daher wurde das Platinsalz hergestellt, welches in kleinen, rotgelben Nadeln krystallisiert, die bei 202° schmelzen. Eine Platinbestimmung ergab zu viel Platin, und so war der einzige Beweis, dass es sich um ein Salz des Stilbazols, sondern wahrscheinlich des Alkins handelt, die Schmelzpunktdifferenz von fast 50°. Zu genaueren Untersuchungen langt das Material nicht aus.

Lebenslauf.

Ich, Wolfgang Dierig, evangelischer Konfession, Sohn des Fabrikbesitzers und Kgl. Kommerzienrats Friedrich Dierig und der Frau Minna Dierig geb. Bienert, bin am 21. Juli 1879 zu Oberlangenbielau i./Schlesien geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschule meines Heimatsortes, alsdann von Ostern 1889 an das König-Wilhelms-Gymnasium zu Breslau und von Michaelis 1891 an das Königl. Gymnasium zu Jauer, welches ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte darauf an der Universität Strassburg Chemie und diente daselbst vom 1. Oktober 1898 bis 1899 als Einjährig-Freiwilliger beim 2. rheinischen Husaren-Regiment Nr. 9. Ostern 1900 bezog ich das Eidgenössische Polytechnikum zu Zürich und Michaelis 1901 die Königl. Universität zu Breslau, wo ich am 11. Januar 1902 das Verbandsexamen und am 17. Oktober das Examen rigorosum bestand.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Docenten:

Bamberger, Baumgartner, Braun, Ebbinghaus, Fittig, Freudenthal, Grubemann, Hintze, Ladenburg, O. E. Meyer, Rudio, Scholtz, Treadwell und Weber.

Diesen Herren gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen

1. Die Thatsache, dass die Pflanze aus Kohlensäure und Wasser optisch aktive Kohlenhydrate bildet, während die chemische Synthese sonst stets aus inaktivem Material inaktive Substanzen hervorbringt, kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Kohlensäure von den komplizierten optisch aktiven Substanzen der assimilierenden Pflanzenzelle gebunden wird, und dass dann unter dem Einfluss der einmal bestehenden Asymmetrie die synthetiche Zuckerbildung vor sich geht.
2. Die Ausnahmen vom Faradayschen Gesetze werden durch Nebenreaktionen bedingt.
3. Die anscheinend tetraëdrischen Ullmannite von Löllingsind als Fahlerzpseudomorphosen anzusehn.